

(54) PRODUCTION OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

- (11) 61-148207 (A) (43) 5.7.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-270181 (22) 21.12.1984
 (71) NIPPON OIL CO LTD (72) AKIRA SANO(4)
 (51) Int. Cl. C08F10 02, C08F1 64

PURPOSE: To obtain an ultrahigh molecular weight uniform polyethylene, having improved processability, and capable of giving molded articles of high quality, by polymerizing ethylene in the presence of a catalyst consisting of a solid catalyst component containing Mg, Ti and V and an organometallic compound under specific conditions.

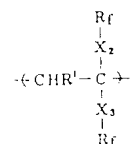
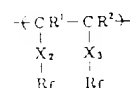
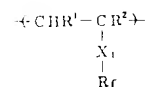
CONSTITUTION: Ethylene is polymerized in the presence of a catalyst consisting of a solid catalyst component containing at least Mg, Ti and or V, e.g. a compound containing $TiCl_4$, supported on $MgCl_2$, and an organometallic compound, e.g. triethylaluminum, in the absence of hydrogen or in a reduced hydrogen concentration to form 70~99.5pts.wt. polyethylene having 12~32dl/g intrinsic viscosity in decalin at 135°C. Ethylene is subsequently polymerized in the hydrogen concentration increased by the above-mentioned reaction, preferably 25~95mol% to form 30~9.5pts.wt. polyethylene having a low intrinsic viscosity. Thus, the aimed ultrahigh molecular weight polyethylene having 10~30dl/g intrinsic viscosity in decalin at 135°C is obtained.

(54) POLYVINYL ESTER BASED POLYMER HAVING FLUORINE-CONTAINING GROUP

- (11) 61-148208 (A) (43) 5.7.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-271563 (22) 21.12.1984
 (71) KURARAY CO LTD (72) TOSHIAKI SATO(2)
 (51) Int. Cl. C08F18 04

PURPOSE: A novel polyvinyl ester based polymer, containing specific fluorine-containing monomeric units, having improved water and oil repellency, and useful as a surface treating agent, etc.

CONSTITUTION: A polyvinyl ester based polymer obtained by copolymerizing a vinyl ester, e.g. vinyl acetate, vinyl formate or vinyl laurate, with a fluorine-containing monomer expressed by formula I~III [R^1 and R^2 are H, lower alkyl, COOR (R is H or lower alkyl), CONR₂ or COOM (M is alkali metal or ammonium); Rf is fluorine-containing group; X₁, X₂ and X₃ are linking group], and containing preferably 0.02~30mol% one or more corresponding fluorine-containing monomeric units expressed by formula I~III.

**(54) PRODUCTION OF POLYVINYL ESTER BASED POLYMER HAVING HIGH POLYMERIZATION DEGREE AND POLYVINYL ALCOHOL BASED POLYMER HAVING HIGH POLYMERIZATION DEGREE**

- (11) 61-148209 (A) (43) 5.7.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-271564 (22) 21.12.1984
 (71) KURARAY CO LTD (72) TOSHIAKI SATO(2)
 (51) Int. Cl. C08F18 04, C08F2 18

PURPOSE: To obtain the titled polymers, having a specific intrinsic viscosity value or above and a high polymerization degree, and useful as a raw material for polyvinyl alcohol (PVA) of high performance with good uniformity easily on an industrial scale, by suspension polymerizing a vinyl ester monomer at a specific polymerization temperature and polymerization rate.

CONSTITUTION: A vinyl ester monomer, e.g. vinyl acetate, is suspension polymerized at $\pm 20^\circ\text{C}$ polymerization temperature and $\geq 10\%$ hr polymerization rate to give a polyvinyl ester based polymer having a high polymerization degree and ≥ 1.5 intrinsic viscosity (which is defined as a value obtained by saponifying the polymer, reacetating the saponified polymer, and measuring the value of the polyvinyl acetate in acetone at 30°C). The resultant polymer is then saponified to afford a polyvinyl alcohol based polymer having a high polymerization degree and ≥ 1.5 intrinsic viscosity.

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-148208

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月5日

C 08 F 18/04

6946-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素基を有するポリビニルエステル系重合体

⑮ 特 願 昭59-271563

⑯ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑰ 発 明 者 佐 藤 寿 昭 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑱ 発 明 者 山 内 淳 之 助 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 発 明 者 岡 谷 卓 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

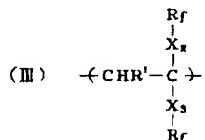
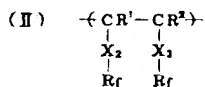
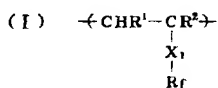
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素基を有するポリビニルエステル系重合体

2. 特許請求の範囲

下記的一般式 (I) ~ (III) で表わされる含フッ素単量体単位の少なくとも一種を含有することを特徴とするポリビニルエステル系重合体。



(但し、R¹、R²はH、CH₃などの低級アルキル)

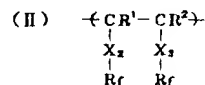
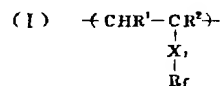
(1)

基、COOR、CONR₂、COOMまたはCNから選ばれた基を示す。(RはH、CH₃などの低級アルキル基を示し、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す。) R_fは含フッ素基を示す。X₁、X₂、X₃は連結基を示す。

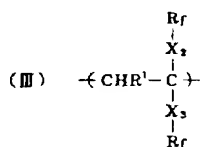
3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は含フッ素基を有するポリビニルエステル系重合体に関する。更に詳しくは、下記的一般式 (I) ~ (III) で表わされる含フッ素単量体単位の少なくとも一種を含有するポリビニルエステル系重合体に関する。



(2)



但し、 R^1 、 R^2 は H、 CH_3 などの低級アルキル基、 $COOR$ 、 $CONR_2$ 、 $COOM$ または CN から選ばれた基を示す。(R は H、 CH_3 などの低級アルキル基を示し、 M はアルカリ金属またはアンモニウム基を示す。) R_f は含フッ素基を示す。 X_1 、 X_2 、 X_3 は連結基を示す。

従来の技術

良く知られている様に、フルオロカーボン表面は、表面エネルギーが極めて低く、「ぬれにくい」、「よどれにくい」、「すべりやすい」といつた界面化学的な特徴を有し、また耐熱性、耐薬品性に優れる。最近これらの特性を利用したフルオロカーボンによる表面加工技術が進歩し、各方面に採用された。

(3)

性を有し、かつ加工基体への接着性にすぐれる事を見出し、本発明を完成したものである。

本発明の、一般式(I)~(III)で表わされる含フッ素単量体単位の数少なくとも一種を含有するポリビニルエステル系重合体は、含フッ素基(R_f)の導入、含フッ素基含量に大きな特徴がある。

本発明において含フッ素基(R_f)の種類は得られるポリビニルエステル系重合体の性質に大きく影響する。本発明のポリビニルエステル系重合体の最大の特徴である撥水・撥油性を発現させる為には、 R_f が例えば $R-(CF_2)_n$ (R は F 又は H を表わす。) の場合は、 n が 2 以上であることが好ましく、 n が大きい程効果は大きくなるが、 n が 20 を超えると、重合体の溶剤への溶解性が低下する等の問題が発生する為、 n は 2~20 の範囲にあるのが好ましい。また R_f が、酸素、窒素、イオウ等の原子を含む場合も、 $R-(CF_2)_n$ の場合と同様のことが言える。

R_f として具体的には、 $F-(CF_2)_n$ ($n = 2 \sim 20$)、 $H-(CF_2)_n$ ($n = 2 \sim 20$)、 $(CF_3)_2CH-(CF_2)_n$ (n

(5)

またいわゆるフッ素系界面活性剤は従来の炭化水素系界面活性剤に比較して、種々の界面特性に優れ、しかも少量で効果を発揮する点で大変注目されている。

発明が解決しようとする問題点

しかし、一方、フルオロカーボン系化合物は一般に極めて高価であることから、フルオロカーボンバルクとしての性質を利用する場合を除いて、フルオロカーボンの形成する表面特性のみを利用する分野の発展が期待される。繊維に撥水・撥油性を与えるフッ素系防汚加工などはその代表的な例と考えられる。しかし他の材料と組合わせて用いる場合、特に接着等を必要とする場合は、フルオロカーボン表面のもつ特性が、かえって障害になる等、新しい技術的解決が必要とされている。

問題点を解決する為の手段

このような状況下において、本発明者は、ポリビニルエステル系重合体の含フッ素基による改質について検討した結果、含フッ素基を含有するポリビニルエステル系重合体が優れた撥水・撥油特

(4)

$= 0 \sim 20$)、 $(CF_3)_2CH-(CF_2)_n$ ($n = 0 \sim 20$)、 $F-(CF_2)_n-O-$ ($n = 1 \sim 10$)、 $F-(CF_2)_n-CF_2-O-$ ($n = 1 \sim 10$) 等が挙げられる。

また上記の各式(I)~(III)中の X_1 、 X_2 、 X_3 は重合体主鎖と含フッ素基 R_f との連結基であり、エステル基、アミド基、アルキル基、アルキルエーテル基、アルキルチオエーテル基等を表わすが、特に制限はない。

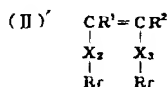
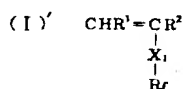
次に本発明のポリビニルエステル系重合体中に占める上記一般式(I)~(III)で表わされる含フッ素単量体単位含量は、ポリビニルエステル系重合体の有する溶解性が良好な点や、他の樹脂との相溶性がよい等の性質を損なわない為、また重合体の表面改質という観点から、0.01~50モル%であるのが好ましく、0.02~30モル%の範囲にあるのが更に好ましい。また本発明の含フッ素基を有するポリビニルエステル系重合体の重合度や重合度分布には特に制限はなく、低重合度体のいわゆるオリゴマーから、高重合度体までを含むも

(6)

のである。

更に本発明の含フッ素単量体単位の少なくとも一種類を含有すれば良く、他の単量体単位、例えばエチレン、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、アミン、アミド等の単量体単位を含有することは何等差支えない。

本発明の一般式(I)~(III)で表わされる含フッ素単量体単位の少くとも1種を含有するポリビニルエステル系重合体は、(I)~(III)式に対応する、下記の(I')~(III')式で表わされる含フッ素単量体単位をビニルエステルと共重合することによつて製造される。



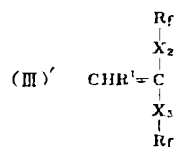
(7)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_7\text{F}_{15})\text{COONa}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{COOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CONHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CONH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、
 $\text{CHCOOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15})\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、等である。

本発明で使用するビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル(VeoVa) 0[®]、シエル社製品)、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

本発明の重合体を得る為の重合方法は、通常公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、けんだく重合、エマルジョン重合等のいずれの方法も採用し得、また重合プロセスとしては、回分法、半回分法、連続法いずれのプロセスにおいても製造可能である。また使用される開始剤は通常公知のラジカル重合開始剤が用いられる。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、

(9)



但し、 R^1 、 R^2 はH、 CH_3 などの低級アルキル基、 COOR 、 CONR_2 、 COOM または CN から選ばれた基を示す。(RはH、 CH_3 などの低級アルキル基を示し、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す。) R_f は含フッ素基を示す。 X_1 、 X_2 、 X_3 は連結基を示す。

上記の一般式(I')~(III')で表わされる含フッ素単量体の具体例としては次のものが挙げられる。

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_7\text{F}_{15})\text{CN}$ 、

(8)

ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、過硫酸カリウム等が挙げられる。重合温度は使用する開始剤によつて適宜設定できるが、好ましくは10~90℃である。

また本発明の重合にあつて、上記ビニルエステル類と共重合し得るモノマーを共重合するのは何等差支えない。これらモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、アクリル酸、またはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸またはメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)等のメタクリル酸エステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化ビニル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩、ジメチルアクリルアミド等のアク

(10)

リルアミド誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸誘導体、更にはイタコン酸、フマル酸及びこれらのモノエステル、ジエステル類が挙げられる。

作用及び発明の効果

本発明の含フッ素基を有するポリビニルエステル系重合体の最大の特徴は、表面の撥水・撥油性にあり、この点を利用して種々の用途に応用できる。たとえば繊維の表面処理に使用することにより、いわゆる撥水・撥油剤として使用できるし、プラスチックフィルムのコーティング、又は低重合度体を混練することにより、低エネルギーの表面とすることが可能である。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下特にことわりのない限り、部及び％は重量部

01)

トリル 0.025 部を含むメタノール溶液 10 部を加え重合を開始した。1 時間攪拌下に重合し重合率は 6.5 % であつた。冷却後エーテル中に重合液を投入して共重合体を取り出し、アセトン-エーテル系で再沈精製した。

フッ素の元素分析と NMR より共重合体中の含フッ素単量体含量は 7.5 モル % であり、アセトン中 30 °C で測定した極限粘度は 0.93 dl/g であつた。

実施例 3, 4

実施例 1 と同様の方法で含フッ素単量体の種類と量を変えて重合し、共重合体を得た。結果をまとめて表 1 に示す。

表 1

実施例	単 量 体		1 時間後の重合率 (%)	含フッ素単量体割合 (モル %)	[η] (dl/g)
	含フッ素単量体	ビニルエステル			
3	$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$	酢酸ビニル 234	7.5	7.8	0.91
4	$\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{16}$	酢酸ビニル 234.9	6.8	7.2	0.95

実施例 5

酢酸ビニル 149 部、メタノール 50 部および含

03)

及び重量％をあらわす。

実施例 1

酢酸ビニル 235.7 部、メタノール 50 部および含フッ素単量体 $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}]$ 4.3 部を反応容器にとり、内部を十分に窒素置換した後昇温し、内温が 60 °C に達したところで 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.025 部を含むメタノール溶液 10 部を加え重合を開始した。1 時間攪拌下に重合し、重合率は 7.3 % であつた。冷却後エーテル中に重合液を投入して共重合体を取り出し、アセトン-エーテル系で再沈精製した。

フッ素の元素分析より共重合体中の含フッ素単量体含量は 6.0 モル % であり、アセトン中 30 °C で測定した極限粘度は 0.97 dl/g であつた。

実施例 2

酢酸ビニル 164.5 部、ペオパ 10 (シエル化学製) 70.5 部、メタノール 50 部および含フッ素単量体 $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}]$ 5.0 部を反応容器にとり、内部を十分に窒素置換した後昇温し、内温が 60 °C に達したところで 2,2'-アゾビスイソブチロニ

02)

フッ素単量体 $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}]$ 9.1 部を反応容器にとり内部を十分に窒素置換した後昇温し、内温が 60 °C に達したところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 部を含むメタノール溶液 10 部を加え重合を開始した。5 時間攪拌下に重合し重合率は 25.3 % であつた。冷却後エーテル中に重合液を投入して共重合体を取り出し、アセトン-エーテル系で再沈精製した。

フッ素の元素分析より共重合体中の含フッ素単量体含量は 9.4 モル % であり、アセトン中 30 °C で測定した極限粘度は 0.32 dl/g であつた。

実施例 6

実施例 1 で得た重合体の 10 % アセトン溶液を調整し、PET フィルム状に流延して、窒流で風乾しフィルムを得た。このフィルム表面はローオクタンや水を完全にはじくものであり、撥油・撥水性を示した。さらにこのアセトン溶液を硬質の塩ビシート上に塗布 (パーコート、フィルム厚は約 2 μm) したところ、表面は撥油・撥水性を示し、塩ビシートとの接着性も良好であつた。

04)